

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 10 月 25 日
Application Date

申請案號：091125399
Application No.

申請人：長春人造樹脂廠股份有限公司
Applicant(s)

局長
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 3 月 6 日
Issue Date

發文字號：09220228970
Serial No.

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	不含鹵素的樹脂組成物
	英 文	
二、發明 創 作 人	姓 名	1.黃坤源 2.杜安邦 3.朱祺義 4.蔡文財
	國 籍	中 華 民 國
三、申請人	住、居所	1.至 4. 地址同 新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路 8 號
	姓 名 (名 稱)	長春人造樹脂廠股份有限公司
	國 籍	中 華 民 國
	住、居所 (事務所)	台北市松江路 301 號 7 樓
	代 表 人 姓 名	林書鴻

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

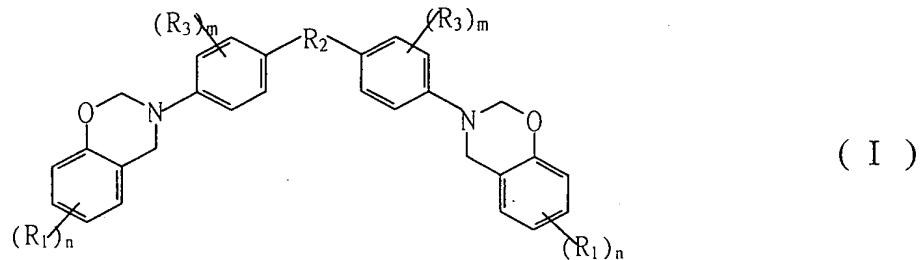
裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 不含鹵素的樹脂組成物）

本發明係提供一種不含鹵素的樹脂組成物，該樹脂組成物包括：(A)一或多種含磷環氧樹脂；(B)硬化劑；以及(C)硬化促進劑，其中，成分(B)之硬化劑具有式(I)所示之結構：



式中，各個符號係如下所定義。本發明不含鹵素的樹脂組成物具有優異的耐熱性及難燃性，特別適合用於黏合片、複合材料、積層板、印刷電路板、銅箔接著劑、用於增層法之油墨以及半導體封止材料等應用上。

英文發明摘要（發明之名稱：

五、發明說明()

[發明領域]

本發明係有關於一種不含鹵素的環氧樹脂組成物。該組成物中不需添加樹脂成分即可達UL 94V-0之難燃標準，並具有極佳的耐熱性。

[背景說明]

複合材料，尤其是環氧樹脂複合材料，以其簡易的加工性、高度的安全性、優異的機械性質及化學性質，廣泛地被應用於如塗裝、電氣絕緣、土木建材、接著劑及積層品等領域。其中，以環氧樹脂製造的積層板，因環氧樹脂對玻璃纖維布等補強材料的接著力強，硬化時不發生揮發份，成形收縮小，因此所得到的積層板具有使用範圍廣、機械強度優、電氣絕緣性佳、耐化學藥品性良好等優點，大大提高了積層板材的可靠度，使得環氧樹脂積層板已大量地用於電氣及電子產品之中。

然而，為了因應印刷電路板中日益精進的細線路及高密度的要求，積層板也需要具有更優異的電氣性質、機械性質及耐熱加工性。以目前常見的FR4積層板來說，硬化後的玻璃轉移溫度大約在130℃左右，對於印刷電路板製程中超過200℃的切割和鑽孔加工，甚至270℃以上焊接程序，此種積層板材料，有可能在製造及加工過程中發生破裂或爆板；且，該種FR4積層板在平面上的膨脹尺寸約12至17 ppm/℃，對於線寬/線距已有小於100μm之發展趨勢的印刷電路板而言，該種基層板將不適合使用在HDI的領域。因此，已針對各種強調高熱安定性、高玻璃轉移溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

的積層板材料積極地進行開發。

此外，對積層板而言，另一項重要的性質是其難燃特性。在某些應用的領域中，例如用於飛機、汽車及大眾運輸等交通工具，因對於人身體及生命安全直接造成威脅。因此，印刷電路板的難燃特性是絕對必須的。為提高積層板材料之難燃特性，必須使用某些具有隔離火燄降低燃燒性質的物質。對於環氧樹脂/玻璃纖維系(或有機纖維系)的積層板而言，使用含鹵素化合物，特別是含溴的環氧樹脂及硬化劑，並配合如三氧化二銻之類的難燃助劑，可使該積層板的難燃特性符合所需的要求(如UL 94V-0等級)。通常，環氧樹脂須含有高達17%至21%的溴含量，並配合使用三氧化二銻或其它的難燃劑，才能達到UL 94V-0的水準。然而，使用高溴含量的環氧樹脂或三氧化二銻，無疑地將對人類帶來嚴重的危害。

首先，三氧化二銻已經被列為致癌物質；另一方面，溴在燃燒的過程當中不只是會產生具有腐蝕性的溴自由基及溴化氫，溴含量高的芳香族化合物更會產生劇毒的溴化呋喃類及溴化戴奧辛類化合物，嚴重影響人體的健康及環境。因此，尋求一種新的難燃材料以改進目前積層板因使用溴化環氧樹脂而造成的汙染及環保問題，是刻不容緩的事。尤其，隨者電子產品的發展，FR-4類之環氧玻纖積層板的使用量逐漸增加，對該種難燃性材料的需求亦隨之增加。

目前，以磷系化合物作為新一代具有環保概念的難燃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

劑，已被廣泛地研究和應用。例如直接使用紅磷或磷的有機化合物(例如三苯基磷酸酯、三苯甲基磷酸酯等)來取代鹵素化合物當作難燃劑，以改善高分子材料或硬化型樹脂的燃燒特性。然而，直接在樹脂中添加這些化合物，不僅因受限於這些化合物的難燃效率而需要較大的添加量，且因其分子量低，高漂移性(migration)將直接影響到樹脂基材的特性：如電氣性質、接著強度等，造成實用上的困難。

因此，本發明不含鹵素之樹脂組成物中，係使用一種含磷環氧樹脂(特別是側鏈型含磷環氧樹脂)，以及一種具有苯并噁嗪環狀結構之硬化劑，可於不需使用含有鹵素之化合物或樹脂的條件下，使該樹脂組成物達到UL 94V-0的難燃要求，並使該樹脂組成物相較於其他使用習用固化劑之樹脂組成物具有較佳的耐熱性。

一般而言，具有苯并噁嗪環狀結構之化合物係經由酚類化合物、胺化合物以及醛類化合物進行反應而製得。惟，多項揭露具有苯并噁嗪環狀結構之化合物之製法的專利均係利用苯胺與酚類化合物進行反應，如美國專利第6,005,064號即揭露利用酚醛樹脂、甲醛及苯胺形成具有苯并噁嗪環狀結構的熱固性樹脂；以及日本特願平11-50123號專利亦揭露一種利用雙酚、苯胺、福馬林並以甲基乙基酮作為溶劑製造二氫苯并噁嗪之熱固性樹脂的方法。然而，該等製法中所使用的苯胺具有毒性且為法令所禁用之化學物質，故該製法無法符合產業界大量生產之需求。

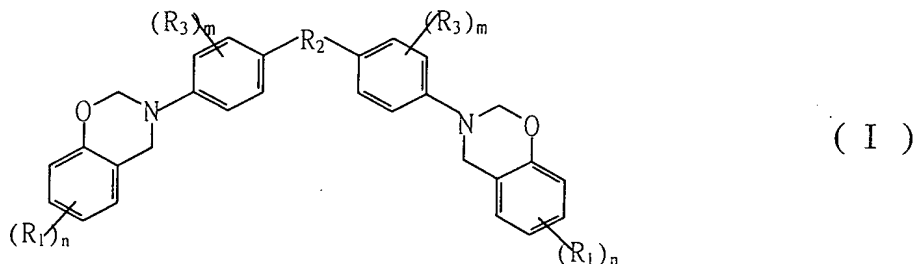
本發明人經廣泛且深入研究後發現，使用烴類溶劑以

五、發明說明(4)

酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行反應，可使該反應系統具有較高的穩定性，除可避免使用具有毒性之苯胺進行反應外，亦可避免因溫度控制不當，使已形成苯并噁嗪環狀結構之化合物因高溫而開環並再次進行聚合外，並解決使用高極性溶劑或質子溶劑進行反應所產生的膠化或結塊情形，極適合用於工業上的大量生產。

[發明概述]

本發明之一目的係提供一種不含鹵素的樹脂組成物，該樹脂組成物包括：(A)一或多種含磷環氧樹脂；(B)硬化劑；以及(C)硬化促進劑；其中，成分(B)之硬化劑係具有式(I)所示之結構：

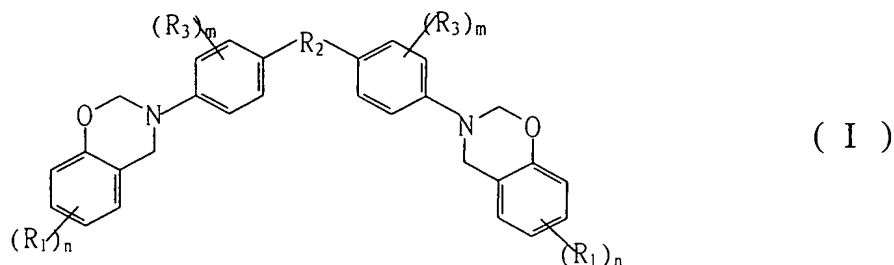


式中，各個符號係如下所定義。本發明不含鹵素的樹脂組成物，不需於該組成物中添加含有鹵素之成分，即可具有優異的耐熱性以及難燃性，可以有效地解決習知的難燃性樹脂組成物中，由於含有鹵素成分而在環境上所造成的污染以及環保問題。

[發明詳細說明]

本發明不含鹵素的樹脂組成物，包括：(A)一或多種含磷環氧樹脂；(B)硬化劑；以及(C)硬化促進劑；其中，成分(B)之硬化劑係具有式(I)所示之結構：

五、發明說明(5)



式中， R_1 係選自烷基、烯基、烷氧基、羥基、鹵素、胺基所構成之組群之一者； R_2 係選自化學鍵、伸烷基、O、S或 SO_2 所構成之組群之一者； R_3 為H或烷基； m 為0至4之整數；以及 n 為0至4之整數。

上述式(I)所式之結構中， R_1 與 R_3 所示之烷基係指具有1至6個碳原子之直鏈、分支或環狀烷基，其實例包括，但非限於：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、異戊基、第二戊基、3-甲基-2-丁基、新戊基、己基、4-甲基-2-戊基、環戊基以及環己基等；烷氧基係指具有1至6個碳原子之直鏈、分支或環狀烷氧基，其實例包括，但非限於：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、異戊氧基、新戊氧基、己氧基以及環己氧基等；及伸烷基係指具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基，其實例包括，但非限於：伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、2-甲基伸丙基、2,2'-二甲基伸丙基、伸己基以及2,3-二甲基伸丁基等。

具有如式(I)所示之結構的氮氧雜環化合物可於溶劑存在的條件下，使用酚類化合物、芳香族二胺化合物、以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

及醛類化合物進行反應而製得。該酚類化合物可為經取代或未經取代之酚類化合物；其中，該取代基的實例包括，但非限於：烯基、烷氧基、羥基、鹵素、以及胺基等取代基。

上述經取代或未經取代之酚類化合物的實例包括，但非限於：鄰-甲酚、對-甲酚、間-甲酚、乙基酚、丙基酚、異丙基酚、丁基酚、第二丁基酚、第三丁基酚、戊基酚、異戊基酚、己基酚、環己基酚、烯丙基酚、4-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-甲氧基酚、4-乙基基酚、3-乙基基酚、2-乙基基酚、4-羥基酚、3-羥基酚、2-羥基酚、4-胺基酚、3-胺基酚、2-胺基酚、4-羥甲基酚、3-羥甲基酚、2-羥甲基酚、4-羥甲基-2-甲氧基酚、4-羥甲基-3-甲氧基酚、2,5-二氯-4-羥甲基酚、2,5-二氯-4-羥甲基酚、2,5-二溴-4-羥甲基酚、4-異丙基-2-甲氧基酚、4-異丙基-3-甲氧基酚、2-羥基-4-異丙基酚、3-羥基-4-異丙基酚、2,5-二氯-4-異丙基酚、2,5-二氯-4-異丙基酚、2,5-二溴-4-異丙基酚、4-乙基基-2-甲氧基酚、4-乙基基-3-甲氧基酚、4-乙基基-2-羥基酚、4-乙基基-3-羥基酚等。

用於製備如式(I)所示之結構的氮氧雜環化合物之酚類化合物並無特別限制，該酚類化合物可為單官能性酚類化合物、雙官能性酚類化合物或多官能性酚類化合物，只要該酚類化合物中相對於該羥基之至少一個鄰位係未經取代即可。

用於製備如式(I)所示之結構的氮氧雜環化合物之芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

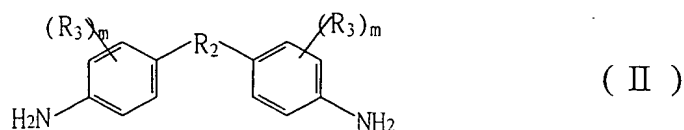
裝

訂

線

五、發明說明(7)

香族二胺化合物係如式(II)所示者：



式中， R_3 及 m 係如上所定義。

式(II)所示之芳香族二胺化合物的實例包括，但非限於：

二胺基聯苯類化合物，如 4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基-2-丁基-3-甲基聯苯、4,4'-二胺基-2-乙基-3-異丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-甲基-3-丙基聯苯、4,4'-二胺基-2-甲基聯苯、4,4'-二胺基-3-異丙基聯苯等；二胺基二苯基烷類化合物，如 4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-伸甲基雙(2-甲基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(3-異丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二丙基苯胺)、4,4'-伸乙基雙(2,5-二丁基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-乙基-6-丙基苯胺)、4,4'-伸甲基雙(2-異丙基-6-甲基苯胺)等；二胺基二苯基醚類化合物，如 4,4'-二胺基二苯基醚、二(4-胺基-3-乙基苯基)醚、二(4-胺基-3-己基苯基)醚、二(4-胺基-3,5-二甲基苯基)醚等；二胺基二苯基硫醚類化合物，如 4,4'-二胺基二苯基硫醚、二(4-胺基-3-丙基苯基)硫醚、二(4-胺基-3-第三丁基苯基)硫醚、二(4-胺基-3,5-二乙基苯基)硫醚等；以及二胺基二苯基砒類化合物，如 4,4'-二胺基二苯基砒、二(4-胺基-3-異丙基苯基)砒、二(4-胺基-3,5-二戊基苯基)砒。

用於製備如式(I)所示之結構的氮氧雜環化合物之醛

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

類化合物並無特別限制，一般用於製備具有苯并噁嗪環狀結構之氮氧雜環化合物的醛類化合物均可使用。該醛類化合物之實例包括，但不限於：甲醛(或其蒸氣)、多聚甲醛以及聚氧伸甲基等。

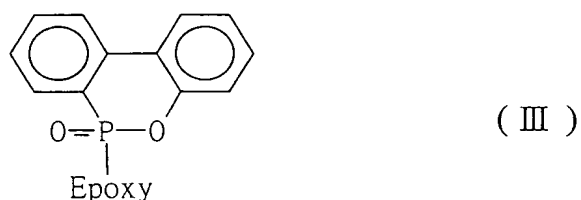
如式(I)所示之結構的氮氧雜環化合物係由酚類化合物、芳香族二胺化合物以及醛類化合物進行聚合反應所製得。其中，所使用之酚類化合物、芳香族二胺化合物與醛類化合物的當量數比為2:1:4。

用以製備該式(I)所示之氮氧雜環化合物之溶劑並無特別限制，只要可以適當地溶解各個反應物即可。該溶劑的實例包括，但非限於：醇類溶劑如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇及乙二醇等；醚類溶劑如1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃及二噁烷等；酮類溶劑如丙酮、甲基乙基酮及甲基異丙基酮等；酯類溶劑如乙酸甲酯及乙酸乙酯等；以及烴類溶劑，如甲苯或二甲苯等。該等溶劑中，由於烴溶劑的極性相對較低，其僅將反應物中的酚類化合物及芳香族二胺化合物溶解，對醛類化合物而言僅具有分散的效果，故不易在互溶時結塊，可提高系統的穩定性，避免因溫度控制不當，使已形成苯并噁嗪環狀結構之氮氧雜環化合物因溫度過高又進一步開環進行聚合，故以烴類溶劑較佳。

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，該成分(A)之含磷環氧樹脂，並無任何限制，其可為任何含磷環氧樹脂；其中，該成分(A)之含磷環氧樹脂係以側鏈型含磷環氧樹脂較佳。該側鏈型含磷環氧樹脂的較佳實例包括，但非限於：

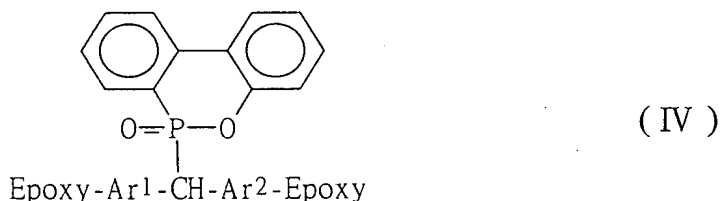
五、發明說明(9)

(1) 直接將有機環狀磷化合物(如, 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物(以簡稱為HCA))導入環氧樹脂的結構中, 所形成的側鏈型含磷環氧樹脂, 如式(III)所示:

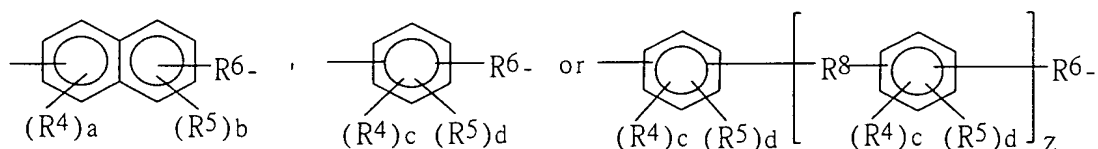


式中, Epoxy為其中一個環氧基經開環的環氧樹脂; 以及

(2)先以該有機環狀磷化合物HCA與芳香族醛類化合物以及具有活性氫之芳香族化合物形成具有多官能基的含磷化合物(該含磷化合物具有類似雙酚的結構, 其差異係在於該含磷化合物之結構中央的一個氫原子或有機物係以HCA取代), 再以該多官能基的含磷化合物與環氧樹脂進行加成反應, 將該含磷化合物導入環氧樹脂的結構中, 所形成的側鏈型含磷環氧樹脂, 如式(IV)所示:



式中, Epoxy係如上所定義; 以及 Ar^1 與 Ar^2 獨立地選自:



其中, R^4 係選自 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$ 、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NHCOOR^7$ 以及酸酐等基團所構成之組群; R^5 係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

R^6 為化學鍵或伸烷基； R^7 為氫或烷基； R^8 係選自化學鍵、 $-CR^5R^7-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及 $-SO_2-$ 所構成之組群； a 與 b 獨立為0至6之整數且 $a+b \leq 6$ ； c 與 d 獨立為0至4之整數且 $c+d \leq 4$ ；以及 z 為1至20之整數。

上述 R^5 、 R^6 以及 R^7 所示之烷基、伸烷基以及烷氧基的實例係如上所定義。 R^5 所示之芳基，包括：苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基及萘基等。

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，可以使用任何環氧樹脂與該有機環狀磷化合物HCA，或與該HCA所製得之含磷化合物進行加成反應，以製備如式(III)或式(IV)所示之側鏈型含磷環氧樹脂，以作為成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂。該環氧樹脂的實例包括，但非限於：雙官能性環氧樹脂。所謂“雙官能性環氧樹脂”係指該樹脂之一分子內，具有兩個或多個環氧基團，例如經由烯烴之氧化反應、羥基基團之縮水甘油基醚化反應、一級或二級胺之縮水甘油基胺化反應、或羧酸之縮水甘油基酯化反應所形成之環氧基團。

可以用來進行此種環氧化反應之化合物包括：二羥基苯類，例如兒茶酚、間苯二酚及對苯二酚等；雙酚類，例如2,6-二羥基萘、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(又稱為雙酚A)、2-(3-羥苯基)-2-(4'-羥苯基)丙烷、雙(4-羥苯基)甲烷(又稱為雙酚F)、雙(4-羥苯基)砒(又稱為雙酚S)、雙(4-羥苯基)硫醚、雙(4-羥苯基)甲基苯、雙(4-羥苯基)甲基環己烷、4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基聯苯、4,4'-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

羥基聯苯醚、6,6'-二羥基-3,3,3',3'-四甲基-1,1-螺二茛滿及1,3,3-三甲基-1-(4-羥苯基)-1-茛滿-6-醇等；寡聚酚類，例如四酚基乙烷及蔡酚-甲酚可熔酚醛樹脂等；酚樹脂類，例如酚醛樹脂、酚芳烷基、蔡酚芳烷基及酚-二環戊二烯共聚物樹脂等；脂肪族及芳香族胺類，例如乙二胺、丙二胺、六伸甲基二胺、苯胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷(MDA)、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-雙(4,4'-二胺苯基)丙烷、間-苯二甲二胺、對-苯二甲二胺、1,2-二胺基環己烷及苯胺芳烷基樹脂等；胺基酚類，例如間-胺基酚、對-胺基酚、2-(4-胺苯基)-2-(4'-羥苯基)丙烷及4-胺苯基-4-羥苯基甲烷等；羧酸類，例如酞酸、異酞酸、對酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、二聚酸及1,3-二羧環己烷等；以及羥羧酸類等，例如水楊酸及4-羥苯甲酸。

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，用以形成側鏈型含磷環氧樹脂之環氧樹脂係以縮水甘油醚類較佳。其單體實例包括：雙酚縮水甘油醚、聯苯酚縮水甘油醚、苯二酚縮水甘油醚、含氮環之縮水甘油醚、二羥基蔡之縮水甘油醚、酚醛聚縮水甘油醚以及多羥基酚聚縮水甘油醚等。

雙酚縮水甘油醚的實例包括：雙酚A縮水甘油醚、雙酚F縮水甘油醚、雙酚AD縮水甘油醚、雙酚S縮水甘油醚、四甲基雙酚A縮水甘油醚、四甲基雙酚F縮水甘油醚、四甲基雙酚AD縮水甘油醚、四甲基雙酚S縮水甘油醚等。

聯苯酚縮水甘油醚的實例包括：4,4'-聯苯酚縮水甘油醚、3,3'-二甲基-4,4'聯苯酚縮水甘油醚、3,3'5,5'-四甲基

五、發明說明 (12)

-4,4'聯苯酚縮水甘油醚等。

苯二酚縮水甘油醚的實例包括：間苯二酚縮水甘油醚、對苯二酚縮水甘油醚、異丁基對苯二酚縮水甘油醚等。

含氮環之縮水甘油醚的實例包括：異氰尿酸酯之三縮水甘油醚、氰尿酸酯之三縮水甘油醚等。

二羥基萘之縮水甘油醚的實例包括：1,6-二羥基萘二縮水甘油醚、2,6-二羥基萘二縮水甘油醚等。

酚醛聚縮水甘油醚的實例包括：酚甲醛聚縮水甘油醚、甲酚甲醛聚縮水甘油醚、雙酚A甲醛聚縮水甘油醚等。

苯基多羥基酚聚縮水甘油醚的實例包括：參(4-羥苯基)甲烷聚縮水甘油醚、參(4-羥苯基)乙烷聚縮水甘油醚、參(4-羥苯基)丙烷聚縮水甘油醚、參(4-羥苯基)丁烷聚縮水甘油醚、參(3-甲基-4-羥苯基)甲烷聚縮水甘油醚、參(3,5-二甲基-4-羥苯基)甲烷聚縮水甘油醚、肆(4-羥苯基)乙烷聚縮水甘油醚、肆(3,5-二甲基-4-羥苯基)乙烷聚縮水甘油醚、雙環戊烯-酚醛聚縮水甘油醚等。

製備上述式(III)或式(IV)所示之側鏈型含磷環氧樹脂之加成反應，可於無溶劑存在的條件下進行熔融加成反應，或於溶劑存在的條件下進行迴流反應。其中，該迴流反應中所使用之溶劑的實例包括，非限於：有機芳香族類溶劑，如甲苯、二甲苯等；酮類溶劑，如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等；醚類溶劑，如乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚等；酯類溶劑，如乙酸乙酯、異丙酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酯等；烴類溶劑，如甲苯、二甲苯等；以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（13）

及其他非質子溶劑，如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、二甲基亞砜等。

製備該側鏈型含磷環氧樹脂的反應溫度，一般係於50至350℃之間；較佳為50至300℃之間；更佳為100至250℃之間；以及又更佳為100至200℃之間。若該反應之溫度高於350℃時，容易產生副反應，且不易控制該反應之反應速度，可能促使該樹脂劣化的速度加快；另一方面，若該反應之溫度低於50℃時，會使該反應之效率變差，並使所產生之樹脂無法適用於高溫環境。

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，該等含磷環氧樹脂可單獨使用或組合兩種或多種以混合物的形式使用。該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂之用量，以該成分(A)之含磷環氧樹脂以及成分(B)之硬化劑的總量計，一般係於40至80重量%之範圍內；較佳係於50至80重量%之範圍內；以及更佳係於60至80重量%之範圍內。若該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂的用量低於40重量%，則會使硬化後之產物的耐熱性與難燃性不足，而不利於使用。

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，成分(C)之硬化促進劑的實例包括：三級胺、三級磷、季銨鹽、季磷鹽、三氟化硼錯合鹽、鋰化物、咪唑化合物或其混合物。

三級胺的實例包括：三乙基胺、三丁基胺、二甲基苯基胺、二乙基苯基胺、 α -甲基苯甲基二甲基胺、二甲基胺乙醇、N,N-二甲基-胺基甲基酚及參(N,N-二甲基-胺基甲基)酚等。

五、發明說明(14)

三級磷的實例包括：三苯基磷等。

季銨鹽的實例包括：四甲基氯化銨、四甲基溴化銨、四甲基碘化銨、四乙基氯化銨、四乙基溴化銨、四乙基碘化銨、四丁基氯化銨、四丁基溴化銨、四丁基碘化銨、三乙基苯甲基氯化銨、三乙基苯甲基溴化銨、三乙基苯甲基碘化銨、三乙基苯乙基氯化銨、三乙基苯乙基溴化銨及三乙基苯乙基碘化銨等。

季磷鹽的實例包括：四丁基氯化磷、四丁基溴化磷、四丁基碘化磷、四丁基磷醋酸鹽、四苯基氯化磷、四苯基溴化磷、四苯基碘化磷、乙基三苯基氯化磷、乙基三苯基溴化磷、乙基三苯基碘化磷、乙基三苯基磷醋酸鹽、乙基三苯基磷磷酸鹽、丙基三苯基氯化磷、丙基三苯基溴化磷、丙基三苯基碘化磷、丁基三苯基磷氯化磷、丁基三苯基溴化磷及丁基三苯基碘化磷等。

咪唑化合物的實例包括：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-十二烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基咪唑、4-十二烷基咪唑、4-十七烷基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-羥甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-羥甲基咪唑、1-氯乙基-4-甲基咪唑及2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑等。

該等硬化促進劑可單獨使用或組合兩種或多種以混合物的形式使用。其中，較佳者為咪唑化合物與季磷鹽，特別是2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、乙基三苯基磷醋酸鹽、丁基三苯基溴化磷或其混合物。

五、發明說明 (15)

本發明不含鹵素的樹脂組成物中，該硬化促進劑之用量，相對於該樹脂組成物之總量係0.01至1重量%，較佳為0.01至0.5重量%，更佳為0.02至0.1重量%。

本發明之難燃性樹脂組成物亦可調製成清漆使用。欲將本發明之樹脂組成物調製成清漆使用時，可添加適當的溶劑調整該組成物之黏度；通常，該樹脂組成物之黏度係以20至500 cps/25°C之範圍較佳。

適合用於調整該組成物之黏度的溶劑包括：有機芳族類溶劑、質子溶劑、酮類溶劑、醚類溶劑及酯類溶劑等。

該有機芳族類溶劑的實例包括：甲苯及二甲苯等；該質子溶劑的實例包括：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺及二甲基亞砷等；該酮類溶劑的實例包括：丙酮、甲基乙基酮及甲基異丁基酮等；該醚類溶劑的實例包括：乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚等；以及該酯類溶劑的實例包括：乙酸乙酯、異丙酸乙酯及丙二醇單甲醚乙酯等。

本發明不含鹵素的樹脂組成物亦可視需要添加添加劑或改質劑，例如熱安定劑、光安定劑、紫外光吸收劑及可塑劑等。

本發明不含鹵素的樹脂組成物，可利用一般業界已知的方法，以銅箔、纖維支撐物與本發明之樹脂組成物製成層合體。

可使用本發明不含鹵素的樹脂組成物所調製成的清漆(varnish)含浸適當的基材製備層合體，再使該基材加熱乾燥，可製得乾的預浸漬體(prepreg)。該等基材的實例包含，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

但不限於：纖維基材，如玻璃纖維、金屬纖維、碳纖維、芳族聚醯胺纖維、PBO纖維、LCP纖維、Kelvar纖維、芳香酯、硼及纖維素等；纖維布(mat)基材，如玻璃纖維布；以及紙基材，如芳族聚醯胺紙及LCP紙等。該預浸漬體可進一步製成複合材料積層板、單獨使用於其它膠片的黏合層、或以一個或多個預浸漬體加以組合，於其上一面或上、下兩面放置銅箔，在加壓下加熱該預浸漬體或其組合物，所得到的積層板複合材料在尺寸安定性、抗化學藥品性、抗腐蝕性、吸濕性及電氣性質上都超過目前產品的標準，適合製造用於電子、太空、交通等的電氣產品，例如用於製造印刷電路板及多層電路板等。

本發明不含鹵素的樹脂組成物的硬化反應溫度一般為20至350℃，較佳為50至300℃，更佳為100至250℃，又更佳為120至220℃。若硬化反應的溫度過高，則容易產生副反應且較難控制該硬化反應之速度，而且可能促使樹脂劣化的速度增快；若硬化反應的溫度過低，除了降低該硬化反應之效率外，所產生的樹脂特性亦較難符合高溫使用的需求。

使用本發明不含鹵素的樹脂組成物，不需要添加其他加工助劑及難燃添加劑，特別是鹵素，即可達UL 94-V0之難燃標準及並具有極佳之耐熱性質。

以下茲藉由較佳具體實例，進一步詳述本發明之特點及功效，但並非用以侷限本發明之範疇：

[實施例]

五、發明說明 (17)

實施例及合成例中所用之各成分詳述如下：

環氧樹脂1代表長春人造樹脂廠所生產，以商品名 BE188EL 出售之雙酚A的二縮水甘油醚，其環氧當量介於 185 至 195 g/eq，可水解氯為 200 ppm 以下，黏度介於 11000 至 15000 cps/25°C。

環氧樹脂2代表長春人造樹脂廠所生產，以商品名 CNE200ELF 出售之甲酚-醛縮合體的聚縮水甘油醚，其環氧當量介於 200 至 220 g/eq，可水解氯為 700 ppm 以下 (ASTM 法)。

硬化劑A代表雙氰胺 (DICY)，10% 溶於 DMF。

硬化劑B代表 4,4'-二胺基亞砷 (DDS)，10% 溶於 DMF。

觸媒(硬化促進劑)A代表 2-甲基咪唑 (2MI)，10% 溶於甲基乙基酮。

有關本文中所用的環氧當量 (EEW、Epoxy Equivalent Weight)、清漆黏度 (Viscosity)、固成份 (Solid content)，係依下述測試法測試者：

(1) 環氧當量：使環氧樹脂溶解於氯苯：氯仿 = 1：1 的溶劑中，用 HBr/冰醋酸進行滴定，依 ASTM D1652 的方法測得，其中指示劑為結晶紫。

(2) 黏度：將環氧樹脂清漆置於 25°C 恆溫槽中 4 小時，用布魯克菲爾德 (Brookfield) 黏度計於 25°C 量測者。

(3) 固成份：取 1 克含有環氧樹脂之清漆樣品，於 150°C 烘 60 分鐘所測得之不揮發份的重量百分比。

合成例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

於配備有電加熱罩、溫度控制器、電動攪拌機及攪拌棒、熱電偶、水冷式冷凝器、加料漏斗之3000毫升五頸玻璃反應釜中，置入216克經乾燥處理的9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物(以下簡稱為有機環狀磷化合物HCA)，於玻璃反應釜中加熱溶解並攪拌，待溫度達110℃時，加入112克之4-羥基苯甲醛及940克之酚，反應進行3小時以上。回收反應過剩之酚，以甲醇將反應完成之反應物洗出，待冷卻至室溫後過濾該反應完成之反應物並進行乾燥，即可得(9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物-10-基)-(4-羥基苯基)甲醇(以下簡稱為含磷化合物HPP)。

於配備有電加熱罩、溫度控制器、電動攪拌機及攪拌棒、氮氣入口、熱電偶、水冷式冷凝器、加料漏斗之3000毫升五頸玻璃反應釜中，置入1000克之環氧樹脂1以及550克之含磷化合物HPP，通入氮氣並加熱至120℃。待環氧樹脂1與含磷化合物HPP完全溶解後，抽真空使反應物乾燥，再通入氮氣並抽真空，重複上述乾燥步驟兩次。待反應釜溫度降至85至90℃時，加入6.0克之三苯基磷，利用攪拌機攪拌該環氧樹脂以及三苯基磷，並通入氮氣。加熱該混合物至160℃維持10分鐘，待該反應徐徐放熱而升溫至180℃並維持該溫度3小時後，可得含磷環氧樹脂A。該含磷環氧樹脂A的環氧當量之理論值為582，實測值為605；理論磷含量為2.66重量%。將1035克之丙二醇單甲基醚加入所製得之含磷環氧樹脂A中，以溶解該含磷環氧樹脂，得到固含量為60%之含磷環氧樹脂A。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

合成例 2

於配備有電加熱罩、溫度控制器、電動攪拌機及攪拌棒、氮氣入口、熱電偶、水冷式冷凝器、加料漏斗之3000毫升五頸玻璃反應釜中，置入300克之有機環狀磷化合物HCA。通入氮氣並加熱至120℃，待HCA完全溶解後，抽真空使反應物乾燥，再通入氮氣並重複上述乾燥步驟兩次。待反應釜溫度降至85至90℃時，加入1000克之環氧樹脂2以及6.0克之三苯基磷，利用攪拌機攪拌該環氧樹脂以及三苯基磷，並於氮氣氣封下，使所得之混合物加熱至160℃維持10分鐘，待該反應徐徐放熱而升溫至180℃並維持該溫度3小時後，可得含磷環氧樹脂B1。該含磷環氧樹脂B1的環氧當量為390，理論磷含量為3.31重量%。將867克之甲基乙基酮加入所製得之含磷環氧樹脂B1中，以溶解該含磷環氧樹脂，得到固含量為60%之含磷環氧樹脂B1。

合成例 3

於配備有電加熱罩、溫度控制器、電動攪拌機及攪拌棒、氮氣入口、熱電偶、水冷式冷凝器、加料漏斗之3000毫升五頸玻璃反應釜中，置入400克之有機環狀磷化合物HCA。通入氮氣並加熱至120℃，待HCA完全溶解後，抽真空使反應物乾燥，再通入氮氣並重複上述乾燥步驟兩次。待反應釜溫度降至85至90℃時，加入1000克之環氧樹脂2以及6.0克之三苯基磷，利用攪拌機攪拌該環氧樹脂以及三苯基磷，並於氮氣氣封下，使所得之混合物加熱至160℃維持10分鐘，待該反應徐徐放熱而升溫至180℃並維持該溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

3小時後，可得含磷環氧樹脂B2。該含磷環氧樹脂B2的環氧當量為390，理論磷含量為4.10重量%。將1400克之甲基乙基酮加入所製得之含磷環氧樹脂B2中，以溶解該含磷環氧樹脂，得到固含量為50%之含磷環氧樹脂B2。

合成例 4

於配備有攪拌器、溫度計、減壓系統、冷凝加熱包以及四進料口之1L反應容器中，依序精秤添加240克之二苯胺基甲烷、228克之酚、156.8克92%之多聚甲醛以及300克之甲苯。使該反應系統加熱升溫至50℃後關閉加熱電源，待該系統放熱升溫，使溫度保持於85至90℃進行反應，歷時2.5小時。接者開始減壓、加熱以回收甲苯，待溫度到達130℃且真空壓大於650 mmHg，並確認甲苯已回收完全後，加入甲基乙基酮以溶解所製得之產物，得到固含量為60%之合成樹脂C。

實施例 1至 4與比較例 1至 2

依表1所示之成分及比例於室溫下在配備有攪拌器及冷凝器的容器內製成環氧樹脂清漆。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
清漆配方						
環氧樹脂 A(克)	240	240				
環氧樹脂 B1(克)		54	230		313	391
環氧樹脂 B2(克)	50			252		
合成樹脂 C(克)	88	100	133	100		
硬化劑 A					109	
硬化劑 B						60
觸媒 A	1.0	1.0	0.8	0.63	0.28	0.49
丙二醇單甲基醚	17	27	25	0	0	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

將芳族聚醯胺紙(aramid paper)含浸於上述所調製成之含磷環氧樹脂清漆，於170℃之條件下乾燥成為預浸漬體後，以八片預浸漬體疊合，其上下各放置一片18微米的銅箔，經205℃、25kg/cm²壓力壓合而成為含磷環氧樹脂以及芳族聚醯胺紙之層合體。分別依照IPC-TM-650-2.4.25以及IPC-TM-650-2.4.8之標準測試經壓合後之層合體的玻璃轉移溫度以及剝離強度；並依據IPC-TM-650-2.3.10之標準進行燃燒試驗以測試其難燃性。結果如表2所示：

表 2

分析項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
難燃性測試	通過	通過	通過	通過	通過	通過
Tg (°C), TMA	139°C	141°C	157°C	143°C	127°C	133.5 °C
α l of TMA(ppm/°C)	39	44.2	14.9	82.2	83.7	119
耐焊性(288°C)	>180 秒	>180 秒	>180 秒	>180 秒	>180 秒	>180 秒
剝離強度 (KN/m)	1.2	1.3	1.0	1.0	0.9	0.9

由表2之測試結果可知，本發明不含鹵素的樹脂組成物，不需添加含有鹵素之成分，即可達UL 94V-0之難燃性標準；另一方面，本發明之組成物相較於其他使用習用固化劑的樹脂組成物，具有較佳的耐熱特性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

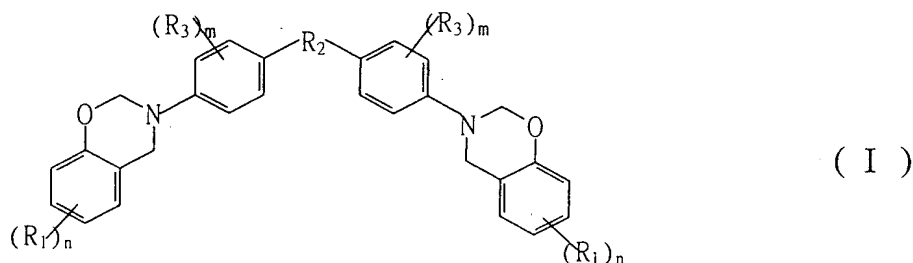
六、申請專利範圍

1. 一種不含鹵素的樹脂組成物，包括：

(A)一或多種含磷環氧樹脂；

(B)硬化劑；以及

(C)硬化促進劑；其中，成分(B)之硬化劑係具有式(I)所示之結構：



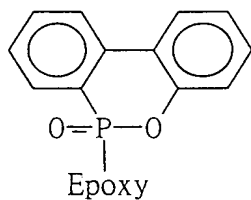
式中， R_1 係選自烷基、烯基、烷氧基、羥基、鹵素、胺基所構成之組群之一者； R_2 係選自化學鍵、伸烷基、O、S或 SO_2 所構成之組群之一者； R_3 為H或烷基； m 為0至4之整數；以及 n 為0至4之整數。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中， R_2 為伸甲基；以及 m 與 n 均為0。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中， n 為1至4之整數。
4. 如申請專利範圍第1或3項之組成物，其中， R_1 為烷基； R_2 為伸烷基；以及 n 為1。
5. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中，該烷基為第三丁基；以及該伸烷基為伸甲基。
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，具有如式(I)所示之結構的硬化劑係於溶劑存在之條件下，由酚類化合物、芳香族二胺化合物、以及醛類化合物進行反應而

六、申請專利範圍

製得者。

7. 如申請專利範圍第6項之組成物，其中，該酚類化合物為烷基酚；該芳香族二胺化合物為4,4'-二胺基二苯基甲烷；以及該醛類化合物為多聚甲醛。
8. 如申請專利範圍第7項之組成物，其中，該烷基酚第三丁基酚。
9. 如申請專利範圍第6至8項中任一項之組成物，其中，該溶劑為芳香族烴類溶劑。
10. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該芳香族烴類溶劑為甲苯。
11. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該芳香族烴類溶劑為二甲苯。
12. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂為側鏈型含磷環氧樹脂。
13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中，該側鏈型含磷環氧樹脂具有式(III)所示之結構：



式中，Epoxy為其中一個環氧基經開環的環氧樹脂。

14. 如申請專利範圍第13項之組成物，其中，該側鏈型含磷環氧樹脂係將9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物導入環氧樹脂之結構中所製得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

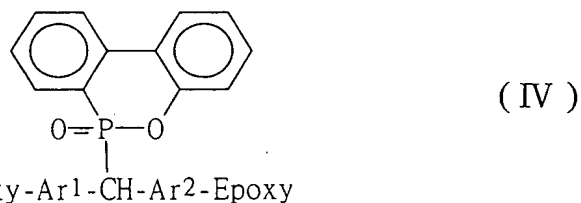
裝

訂

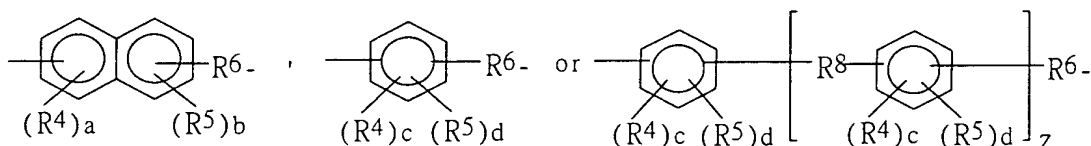
線

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中，該側鏈型含磷環氧樹脂具有式(IV)所示之結構：



式中，Epoxy係如上所定義；以及Ar¹與Ar²獨立地選自：



其中，R⁴係選自-OH、-COOH、-NH₂、-CHO、-SH、-SO₃H、-CONH₂、-NHCOOR⁷以及酸酐等基團所構成之組群；R⁵係選自氫、烷基、烷氧基、硝基、鹵素及芳基所構成之組群；R⁶為化學鍵或伸烷基；R⁷為氫或烷基；R⁸係選自化學鍵、-CR⁵R⁷-、-O-、-CO-、-S-、-SO-及-SO₂-所構成之組群；a與b獨立為0至6之整數且a+b≤6；c與d獨立為0至4之整數且c+d≤4；以及z為1至20之整數。

16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該側鏈型含磷環氧樹脂係將含磷化合物導入環氧樹脂之結構中所製得者。

17. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該含磷化合物係由9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與芳香族醛類化合物進行加成反應，再與具有活性氫之芳香族化合物進行縮合反應所形成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第17項之組成物，其中，該芳香族醛類化合物為苯甲醛類化合物，以及該具有活性氫之芳香族化合物為酚。
19. 如申請專利範圍第18項之組成物，其中，該苯甲醛類化合物為4-羥基苯甲醛。
20. 如申請專利範圍第14或16項之組成物，其中，該環氧樹脂為縮水甘油醚樹脂。
21. 如申請專利範圍第20項之組成物，其中，該縮水甘油醚樹脂係選自雙酚縮水甘油醚、聯苯酚縮水甘油醚、苯二酚縮水甘油醚、含氮環之縮水甘油醚、二羥基萘之縮水甘油醚、酚醛聚縮水甘油醚以及多羥基酚聚縮水甘油醚等單體所衍生之樹脂所構成之組群之一者。
22. 如申請專利範圍第1或12項之組成物，其中，該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂之用量，以該成分(A)之含磷環氧樹脂以及成分(B)之硬化劑的總量計，係於40至80重量%之範圍內。
23. 如申請專利範圍第22項之組成物，其中，該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂之用量，以該成分(A)之含磷環氧樹脂以及成分(B)之硬化劑的總量計，係於50至80重量%之範圍內。
24. 如申請專利範圍第23項之組成物，其中，該成分(A)之一或多種含磷環氧樹脂之用量，以該成分(A)之含磷環氧樹脂以及成分(B)之硬化劑的總量計，係於60至80重量%之範圍內。

六、申請專利範圍

25. 如申請專利範圍第1或12項之組成物，其中，該成分(C)之硬化促進劑係選自三級胺、三級膦、季銨鹽、季磷鹽、三氟化硼錯合鹽、鋰化物、咪唑化合物及其混合物所構成之組群之一者。
26. 如申請專利範圍第25項之組成物，其中，該硬化促進劑為咪唑化合物。
27. 如申請專利範圍第26項之組成物，其中，該咪唑化合物係2-甲基咪唑。
28. 如申請專利範圍第26項之組成物，其中，該咪唑化合物係2-苯基咪唑。
29. 如申請專利範圍第25項之組成物，其中，該硬化促進劑為季磷鹽。
30. 如申請專利範圍第29項之組成物，其中，該季磷鹽係乙基三苯基磷醋酸鹽。
31. 如申請專利範圍第29項之組成物，其中，該季磷鹽係丁基三苯基磷溴化物。
32. 如申請專利範圍第25項之組成物，其中，該成分(C)之硬化促進劑相對於該樹脂組成物之總量係0.01至1重量%。
33. 如申請專利範圍第32項之組成物，其中，該成分(C)之硬化促進劑相對於該樹脂組成物之總量係0.01至0.5重量%。
34. 如申請專利範圍第33項之組成物，其中，該成分(C)之硬化促進劑相對於該樹脂組成物之總量係0.02至0.1重

六、申請專利範圍

量%。

- 35.如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該組成物係用於黏合片、複合材料、積層板、印刷電路板、銅箔接著劑、用於增層法之油墨以及半導體封止材料等應用上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線